

苏·A.Г.马尔蒂年柯 著



液体石蜡 的 生产及应用



26.8

化学工业出版社

液体石蜡的生产及应用

〔苏〕A. Γ. 马尔蒂年柯著

王 国 万 译

钱 鸿 业 校

074.1(0)

样 书
烃加工出版社

烃 加 工 出 版 社

館圖北
藏書京

B 488165

内 容 提 要

书中详细地阐述了液体石蜡各种生产过程的理论基础,以及液体石蜡生产和精制的工艺流程;同时还介绍了液体石蜡在国民经济中的应用范围,分析了改进液体石蜡生产和精制工艺的主要方向,列出了液体石蜡的化学组成和物理性质。

本书适用于炼厂和设计单位的工程技术人员,以及从事液体石蜡研究的科学工作者和研究生阅读,亦可供高等学校石油专业高年级学生参考。

А. Г. Мартыненко

Производство и применение жидких парафинов
издательство «Химия» Москва 1973

液体石蜡的生产及应用

〔苏〕А. Г. 马尔蒂年柯著

王因万 译

钱鸿业 校

轻加工出版社出版

北京密云卫新综合印刷厂排版

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本611/16印张 155千字 印1—2,000

1987年6月北京第1版 1987年11月北京第1次印刷

书号: 15391·66 定价: 1.30元

译者的话

液体石蜡在石油化学工业中占有重要的地位，全世界年产量在500万吨以上，它是生产能被生物降解的表面活性物质（包括高级脂肪醇、合成脂肪酸、氯化石蜡、烷基苯磺酸钠、磺酸盐等）、增塑剂、阻燃剂以及蛋白-维生素浓缩物的优质原料。上述各类产品对原料液体石蜡的质量有不同的要求。了解液体石蜡的化学组成和性质，不同碳原子数液体石蜡的用途、生产方法的理论基础和工艺过程至关重要。本书是一本专门论述液体石蜡生产和应用的著作，它虽然出版于1978年，但至今仍不失为一本较好的参考书，特译出供广大读者参考使用。因水平所限，译文难免有错误或欠妥之处，欢迎读者指正。

译者 1985年3月

前 言

液体石蜡是石油化学和微生物工业的宝贵原料，用来生产合成脂肪酸、醇类、溶剂、蛋白-维生素浓缩物、洗涤剂、表面活性物质、润滑油添加剂，以及用于其它各种目的。

实际上，所有的国民经济部门都使用石蜡。因而，系统地整理关于液体石蜡物理化学性质的资料、阐明液体石蜡各种生产过程的理论基础、指出不同用户对液体石蜡提出的要求、论述液体石蜡生产和精制的各种方法及这些过程的改进途径至为重要。这些即是编写本书的目的。

1973年出版了А.Н.Переверзева、Н.Ф.Богданова和Ю.Н.Рошина编写的《石蜡生产》一书*，书中详细阐述了石油馏分用选择性溶剂脱蜡法生产石蜡的理论基础，因此本书中有关这方面的内容仅简短地提及。

*石蜡协作组已将此书翻译出版——译者注。

目 录

第一章 液体石蜡及其性质和应用	(1)
参考文献.....	(12)
第二章 尿素脱蜡法生产液体石蜡	(14)
一、脱蜡过程理论及影响因素.....	(14)
二、影响尿素与正构烷烃生成络合物的因素.....	(41)
三、络合物与尿素悬浮液的物理机械性质.....	(53)
四、液体石蜡的生产原料.....	(57)
五、分离条件与液体石蜡质量的关系.....	(67)
六、液体石蜡的生产方法.....	(72)
参考文献.....	(117)
第三章 选择性溶剂脱蜡法和压榨脱蜡法生产液体石蜡	(123)
一、溶剂溶液中冷冻脱蜡.....	(123)
二、压榨脱蜡和发汗 (不加选择性溶剂)	(126)
参考文献.....	(128)
第四章 分子筛 (合成沸石) 脱蜡生产液体石蜡	(129)
一、分子筛脱蜡过程的理论.....	(129)
二、液体石蜡的生产方法.....	(133)
参考文献.....	(155)
第五章 液体石蜡的精制	(159)
一、硫酸精制.....	(159)
二、抽提精制.....	(171)

三、吸附精制	(174)
四、加氢精制	(177)
五、加氢过程	(182)
六、液体石蜡分离和精制的其它方法	(196)
参考文献	(196)

第六章 微生物脱蜡及用石油原料生产蛋白-维生素

浓缩物	(200)
参考文献	(207)

第一章 液体石蜡及其性质和应用

链烷系（脂肪系）饱和烃称作烷烃，其通式为 C_nH_{2n+2} 。在苏联，通常将分子中碳原子数由8到24的正构烷烃称作液体石蜡，其环烷烃、芳烃、异构烷烃和硫化物的含量为0.5~3.0%（重）；熔点低于27℃。在国外将液体石蜡称作软蜡或熔点低于45℃的正构烷烃。石蜡通常含有92~99.5%的正构烷烃。

本书中所涉及的石蜡均称液体石蜡，而其中所含的正构烃类均称正构烷烃。

石蜡在国民经济中的作用逐年增大。这点可由石蜡产量的增长得到证实。近年来，液体石蜡开始在炼油、石油化学和微生物工业中广泛使用，其生产的发展极为迅速。苏联于1962年首先按格罗兹内石油研究所研究成功的方法^[1]，由高含蜡原油生产出液体石蜡。石油化学工业、特别是微生物工业对液体石蜡的需求量大，促使它的生产急剧增长。液体石蜡是生产能被生物降解的表面活性物质（包括高级脂肪醇、合成脂肪酸、氯化石蜡、烷基苯磺酸钠、磺酸盐等），以及蛋白-维生素浓缩物的优质原料^[1~8]。

液体石蜡的用途取决于其本身的组成，其中包括正构烷烃分子中的碳原子数。正构烷烃分子中含有6~13个碳原子的液体石蜡用作专用溶剂。从煤油馏分分离出的液体石蜡主要用于生产表面活性物质和蛋白-维生素浓缩物。 $C_{12} \sim C_{13}$ 液体石蜡用于生产燃烧阻抑剂——抗爆剂； $C_{16} \sim C_{17}$ 用作

液体石蜡

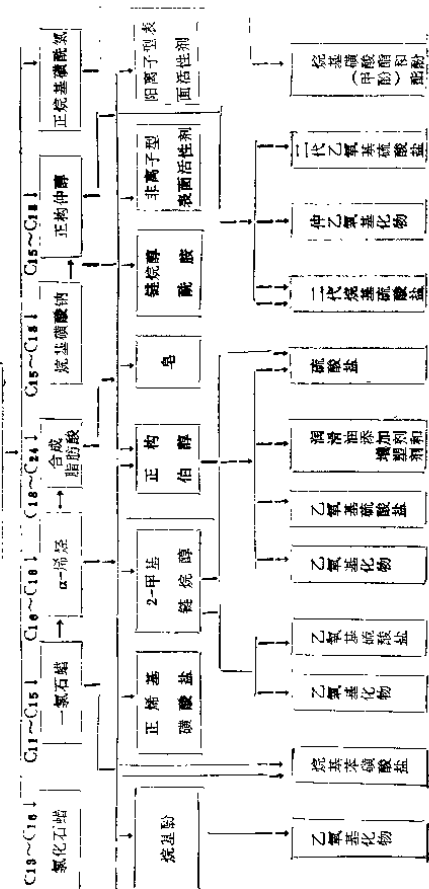


图 1-1 液体石蜡在石油化学工业中应用的示意图

增塑剂： $C_{10} \sim C_{20}$ 用于合成高级脂肪酸； C_{20} 以上用于生产润滑油添加剂。

使用液体石蜡生产表面活性物质、合成洗涤剂及其它有机产品的示意图如图1-1所示。由图可见，液体石蜡应用范围极为广泛，其产量逐年增长。

1973年，表面活性剂的世界产量约为300万吨，其中美国约生产150万吨^[4]，英国、法国、西德、印度和其他国家也有大量生产。在表面活性剂生产中，烷基苯磺酸盐占有主导地位，其次是烷基硫酸盐，它们是从石蜡经氯磺化或磺化氧化得到的。

液体石蜡第二个有前途的应用部门是微生物工业——从正构烷烃生产饲料蛋白。

根据食品生产和消费数据，在不远的将来世界范围内将感到食品不足^[4]。目前，亚非国家已感到农产品、首先是畜牧产品不足。

为保证居民的食品，打算用液体石蜡微生物发酵方法生产可以用作牲畜饲料的蛋白产品。因此，很多国家都在积极地研究用石油和石油馏分生产蛋白^[4]。

业已证实，利用从石油馏分分离出的液体石蜡可以制得饲料蛋白。七十年代初期，日本、法国、英国、苏联和其他国家就已建立了生产蛋白-维生素浓缩物的工业装置。预计用液体石蜡生产饲料蛋白的数量将会不断增长。

按照苏联共产党第二十五次代表大会对1976~1980年期间国民经济发展计划的决议，苏联拟组织大规模的液体石蜡生产，以满足微生物工业这个主要用户的需要。日本利用液体石蜡生产各种产品的数据列于表1-1^[4]。

与液体石蜡需要量增长的同时，对其质量要求亦随之提

高，特别是微生物工业提出了更高的要求。

表 1-1 日本生产各种产品所需液体石蜡的数量(千吨)

产 品	1969年	1970年	1971年	1972年	1973年
烷 基 苯	52	62	71	82	95
氯 化 石 蜡	6	6	8	9	10
其 它 产 品	5	6	8	11	15
石 油 蛋 白	—	—	135	300	390
合 计	63	74	222	402	510

表1-2列出了苏联各应用领域对液体石蜡质量的近期和远期要求。

液体石蜡的质量主要取决于其主要组分——正构烷烃的组成和性质。

正构烷烃的组成及性质数据列于表1-3。

正构烷烃的熔点与分子中碳原子数的关系如图1-2所示。

根据正构烷烃各指标的相互关系可以计算其熔点、沸点、分子量、比重等。

熔点与混合物平均分子量的关系式^[11]为：

$$t_{\text{熔点}} = \frac{415.5M}{M+94.4} - 273.16$$

式中：M——混合物的平均分子量。

沸点与烃类分子中碳原子数 n 的关系式^[12]为：

$$t_{\text{沸点}} = 782.18 - \frac{16.402}{17.98+n}$$

分子量与沸点的关系式(Б.П.沃依诺夫计算式)为：

$$M = 60 + 0.3t + 0.001t^2$$

石蜡的比重与其熔点及所处温度的关系式^[13]为：

$$d_{\Pi}^t = 0.00089t_{\text{熔点}} - 0.00067t + 0.7706$$

表 1-2 用液体石蜡生产各种产品时对其质量的近期和远期要求

指 标	合成脂肪酸		高级脂肪醇		氯磺化法得到的磺酸盐		磺化氧化得到的烷基苯磺酸盐		氯化石蜡		饲料蛋白	
	1974年前	远期	1974年前	远期	1970年前 (5)	远期	1969年1月1日前 (5)	远期	无蜡	有蜡	MPT Y12H No123 -64	TY38 101351- 76
外观	—	透明、无色	—	—	透明	透明	无色	无色	—	—	—	—
馏分组成:												
初馏点, °C, 不低于	240	270~290	270	—	220	220	190	190	250	260	240	220~270
馏出温度, °C下(馏出%)	—	—	—	—	340(96)	—	260(95)	—	—	—	—	290(50)
干点, °C, 不高于	370	370	320	—	—	320	—	260	310	370	370	345
色潜法烃组成%, (重)												
C ₁₄ ~C ₁₆ , 不低于	—	—	—	95	—	—	—	—	97	—	—	97
正构烷烃, 不低于	—	95	—	99	92	97	—	—	—	—	—	99
综合初, % (重), 不低于	90~93	—	93	—	92	—	92	98	97	90	90	0.5
芳烃, % (重), 不高于	0.5	0.3	0.5	0.01~0.2	0.5	0.3	1.5~2	0.2	0.5	4.5	0.5	0.05
含硫量, % (重), 不高于	—	0.05	—	—	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	—
凝固点, °C, 不高于	27	27	—	—	—	—	—5	—	10	—	30	—

表 1-3 液体石蜡所含正构烷烃的组成和性质

烃 类	分子式	熔 点 °C	10万帕压力 下的沸点 °C	比 重 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
辛 烷	C_8H_{18}	-56.8	125.7	0.7025	1.3974
壬 烷	C_9H_{20}	-53.5	150.8	0.7176	1.4054
癸 烷	$C_{10}H_{22}$	-29.6	174.1	0.7300	1.4119
十一烷	$C_{11}H_{24}$	-25.6	195.9	0.7402	1.4151
十二烷	$C_{12}H_{26}$	- 9.6	216.3	0.7487	1.4216
十三烷	$C_{13}H_{28}$	- 5.4	235.4	0.7564	1.4256
十四烷	$C_{14}H_{30}$	5.9	253.6	0.7628	1.4289
十五烷	$C_{15}H_{32}$	9.9	270.6	0.7685	1.4319
十六烷	$C_{16}H_{34}$	18.2	286.8	0.7734	1.4345
十七烷	$C_{17}H_{36}$	22.6	301.9	0.7776	1.4367
十八烷	$C_{18}H_{38}$	28.2	316.1	0.7815	1.4388
十九烷	$C_{19}H_{40}$	31.8	331.5	0.7776	1.4350*
二十烷	$C_{20}H_{42}$	36.8	342.1	0.7755*	1.4360*
二十一烷	$C_{21}H_{44}$	40.4	358.4	0.778*	1.4352*
二十二烷	$C_{22}H_{46}$	44.4	367.0	0.779*	1.4358*

*在熔点下。

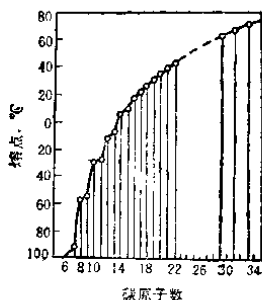


图 1-2 正构烷烃的熔点与分子中碳原子数的关系

测定物理化学指标还有其它计算方法^[10]。

根据石蜡各种性质的相互关系绘制出曲线图和列线图，通过这些图可迅速地确定所要求的石蜡质量指标^[14]。例如，已经知道石蜡分子量与熔点和折射率^[15]的关系，以及熔点与分子中碳原子数^[9]的关系。液体石蜡中其它烃类杂质的存在及其结构对液体石蜡的物理化学性质都有影响。正构烷烃的沸点低于异构烃类。正构烷烃的沸点，随链长度的增加而升高，而异构烷烃的沸点则还随分子中烷基支链数和环数的增加而升高^[16]。正构烷烃与同样分子量的其它烃类相比，粘度最低。

1. 化学组成

目前已有各种研究液体石蜡组成的手段和方法，如精馏、分段结晶、络合、沸石和各种吸附剂上的吸附、色谱法、质谱法、核磁共振法以及各种计算方法。开始研究液体石蜡化学组成时，是用精馏法将液体石蜡切割成窄馏分，然后测定各馏分的族组成。用某种方法由这些馏分分离出各族烃，然后研究化合物的单体烃组成及其结构。但是，也可以直接由所研究的石蜡中分离出各族烃，并测定其单体烃组成。现已研究出很多测定石蜡中各族烃含量以及测定这些烃类结构的方法^[17]。

目前已有根据分子量、熔点、比重和折射率测定石蜡化学组成的方法^[8, 37页]。

通过对液体石蜡化学组成的研究得到了以下结果。

正构烷烃 正构烷烃是液体石蜡的主要组分。视分离与精制方法不同，其含量可在相当宽的范围内（90~99.5%）波动。在用选择性溶剂得到的液体石蜡中，能与尿素络合的化合物含量为93~95%（重）。文献〔18〕指出，由含硫石油

生产的柴油经尿素醇溶液脱蜡得到的液体石蜡，用色谱法测定的正构烷烃含量约为96%（重）。由埃捷列努公司尿素脱蜡装置中得到的液体石蜡含有94~97%（重）的正构烷烃。

异构烷烃和环烷烃 很多作者^[19,20]指出，随着液体石蜡馏分变重，其环烷烃含量增加。随着烃类分子量升高，异构烷烃含量增加^[20]。

环烷烃分子中环数为1到4。根据质谱分析数据，用结晶尿素脱蜡得到的石蜡中，环烷烃含量（重%）： C_nH_{2n-2} 、 C_nH_{2n-4} 和 C_nH_{2n-6} 分别为1、0.6和0.4。按文献^[21]数据，用尿素醇-水溶液脱蜡，并经吸附精制得到的商品石蜡含有1.84%异构烷烃和0.431%环烷烃。

芳烃 了解液体石蜡中芳烃的含量和组成极为重要，因为这些指标决定其脱芳烃的方法。芳烃的含量和组成取决于初始产物中芳烃含量及液体石蜡的分离方法。按文献数据^[18]，加氢精制的含硫柴油用尿素醇-水溶液脱蜡所得的液体石蜡含有约1.6%（重）芳烃，主要为单环和双环化合物。在上述石蜡中未发现稠环芳烃。高含蜡石油馏分脱蜡时，石蜡中芳烃含量为0.2~0.5%（重）。由埃捷列努公司尿素脱蜡装置中得到的石蜡芳烃含量为0.8~1.5%（重）。

石蜡的结构-族组成的研究结果表明，300~400℃馏分中芳烃含量随分子量升高而降低。柴油馏分经结晶尿素脱蜡所得的液体石蜡各馏分中芳烃含量的数据列于表1-4中。

所列数据表明，在低沸点馏分中芳烃含量高，而沸点高于300℃的馏分中芳烃含量则急剧降低。

用不同方法由石蜡中分离出的芳烃组成不同（见表1-5），这是由于石蜡是由馏分组成和化学组成不同的各种柴油

生产的。

有机硫化物 依原料中有机硫化物含量的多少及液体石蜡的分离和精制方法的不同，液体石蜡中有机硫化物的含量亦不尽相同。用尿素脱蜡法分离出的液体石蜡中有机硫化物含量（换算为硫）如下：

硫，%（重）由各种柴油分离出的石蜡

	高硫柴油	加氢精制柴油
总硫	0.22~0.31	0.010~0.08
硫醇型硫	0.004~0.009	无
硫化物型硫	0.001~0.007	0.00~0.007
二硫化物型硫	无	无
其它硫	0.194~0.296	0.010~0.073

单体烃组成 石蜡的烃组成取决于原料组分的烃组成、石蜡的分离方法和生产石蜡时所用溶剂的质量。不同石油馏分经尿素脱蜡得到的液体石蜡中各种正构烷烃的含量列于表1-6。

表 1-4 液体石蜡各馏分中的芳烃含量

馏分馏程 °C	馏分收率 %（重）	凝固点 °C	芳烃含量 %（重）	比重 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
208~260	5.29	- 8.0	10.16	0.7851	1.4357
260~270	5.21	3.0	5.84	0.7817	1.4344
270~280	4.17	8.0	3.92	0.7827	1.4336
280~290	7.71	13.5	3.32	0.7820	1.4338
290~300	5.33	17.0	2.58	0.7830	1.4352
300~310	10.40	20.0	1.79	0.7854	1.4359
310~320	6.41	24.0	1.73	0.7891	1.4366
320~330	10.58	46.5	1.68	0.7898	1.4378
330~340	11.62	30.0	1.65	0.7947	1.4388
340~350	8.05	34.0	1.64	0.7977	1.4400
350~360	9.69	38.0	1.44	0.7992	1.4412

表 1-5 用不同分离方法所得石蜡中的芳烃含量, % (重)

化 合 物	石 蜡 的 分 离 方 法		
	结晶尿素 (240~370°C馏分)	尿素醇-水溶液 (240~350°C馏分)	分子筛 (200~320°C馏分)
烷基苯	9.5	32.2	47.3
烷基四氢萘	12.5	10.8	9.6
烷基萘	16.0	28.5	10.3
茚	13.5	7.1	15.6
烷基萘烯	18.0	7.1	5.3
联苯	17.5	10.8	5.5
三环化合物	13.0	3.5	6.4

表 1-6 尿素脱蜡得到的液体石蜡中正构烷烃含量, % (重)

烃 类	试 样 编 号				
	1	2	3	4	5
小于C ₉ 正构烷烃总量	0.04	0.10	0.14	1.01	0.26
C ₁₀	0.15	0.13	0.22	2.10	0.07
C ₁₁	2.68	0.65	0.96	1.14	0.16
C ₁₂	2.76	3.30	4.43	3.84	1.38
C ₁₃	8.64	10.98	3.39	12.29	8.53
C ₁₄	13.72	16.08	19.91	17.37	15.66
C ₁₅	17.20	19.83	22.16	19.70	20.25
C ₁₆	17.09	7.50	18.71	16.71	19.00
C ₁₇	14.82	13.36	13.39	11.89	15.12
C ₁₈	10.06	7.90	7.41	6.43	8.13
C ₁₉	5.56	3.82	3.41	3.14	4.01
C ₂₀	2.64	2.67	1.46	1.27	1.5
C ₂₁	2.07	0.58	0.48	0.44	0.45
C ₂₂	0.87	0.19	0.14	0.14	0.17
C ₂₃	0.09	—	—	—	—
C ₁₀ ~C ₂₃ 正构烷烃总量	98.39	97.01	96.21	97.46	95.30
杂质	1.61	2.99	3.79	2.54	4.70

分子筛吸附脱蜡所得液体石蜡中各种正构烷烃的含量列